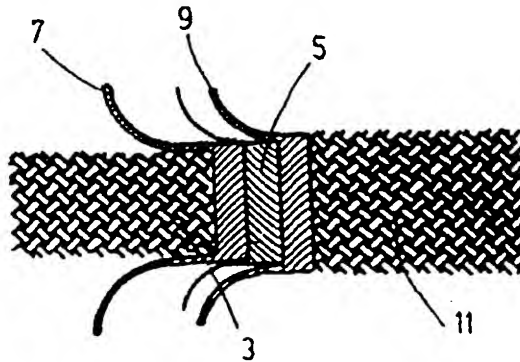




PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 7 :</b>  <b>H01M 8/10, 8/12, 8/24</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/54358</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 14. September 2000 (14.09.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/01916 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 4. März 2000 (04.03.00)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 09 930.8      6. März 1999 (06.03.99)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HÖFLER, Thomas [DE/DE]; Heerstrasse 101, D-70563 Stuttgart (DE). STROH, Norbert [DE/DE]; Ruhesteinweg 33, D-71106 Magstadt (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> SCHRELL, Andreas usw.; Maybachstrasse 6A, D-70469 Stuttgart (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> PRODUCTION OF TUBULAR FUEL CELLS, FUEL CELL MODULES, BASE ELEMENTS AND ION EXCHANGER MEMBRANES  <b>(54) Bezeichnung:</b> HERSTELLUNG VON TUBULÄREN BRENNSTOFFZELLEN, BRENNSTOFFZELLENMODULEN, GRUNDELEMENTEN UND IONENTAUSSCHERMEMBRANEN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a composite system consisting of an electrode (3) and a membrane (5) which can be used as a fuel cell element or as an ion exchanger membrane.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Ein tubuläres Verbundsystem aus einer Elektrode (3) und einer Membran (5), welches als Brennstoffzelelement oder Ionentauschermembran Einsatz finden kann.</p>		



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Herstellung von tubulären Brennstoffzellen, Brennstoffzellenmodulen, Grundelementen und Ionentauschermembranen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen tubulären Verbund aus einem Elektronen-leitenden und einem Ionen-leitenden Material zur Herstellung von tubulären Brennstoffzellenelementen, Brennstoffzellenmodulen und Ionentauschermembranen sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Brennstoffzellen sind dadurch charakterisiert, dass sie unter Einsatz von im allgemeinen auch katalytisch wirkenden Elektroden chemische Energie von Brennstoffen wie Wasserstoff, Methan in Form von Erdgas und Biogas, Kohlenwasserstoffe oder Methanol direkt und effizient in elektrische Energie umwandeln können. Bei dieser Umwandlung werden keine Schadstoffe freigesetzt und, da keine mechanischen Bauteile vorhanden sind, weisen Brennstoffzellen eine geräuschlose, verschleiß- und wartungsarme Betriebsweise auf. Brennstoffzellen können in Kraftwerken, dezentralen Blockheizkraftwerken und in mobilen Anwendungen wie in Fahrzeugen zum Einsatz kommen. Brennstoffzellen werden je nach Art der Energieumsetzung in unterschiedliche Typen eingeteilt. Eine dieser Typen ist die PEM-Brennstoffzelle (Proton Exchange Membran), auch als Membran-Brennstoffzelle bekannt. Die bekannten PEM-

Brennstoffzellen weisen jeweils in Einheit mit einer Anode und einer Kathode eine Vielzahl von parallel zueinander angeordneten plattenförmigen Membranen und Elektroden auf. Die zum Betrieb dieser Brennstoffzelle notwendige Zufuhr von Sauerstoff und Wasserstoff beziehungsweise anderen Brenngasen erfolgt getrennt voneinander alternierend in die jeweils durch die Membranen voneinander abgetrennten Kompartimente einer solchen Zelle. Derartige Zellen weisen also unter anderem den Nachteil auf, dass die Zufuhr der Energieträger apparativ aufwendig ist. Weitere Nachteile dieser Zellen sind daran zu sehen, dass nur eine niedrige Packungsdichte erreicht werden kann und, bedingt durch Konzentrationsgradienten über der Anströmfläche, die Effizienz der Betriebsweise zu wünschen übrig lässt.

Aus der WO 97/47052 und der US 5,458,989 sind zylindrische PEM-Brennstoffzellen bekannt. Aufgrund der Struktur und Herstellungsweise dieser Brennstoffzellen sind jedoch ihrer Dimensionierung Grenzen gesetzt. Zudem weist deren Herstellung Nachteile insofern auf, als dass die für den Einbau und die Anordnung der Elektroden eingesetzten Wickeltechniken aufwendig sind. Aufgrund dieser Wickeltechniken ist eine Längenbegrenzung der Brennstoffzelle durch die für die Aufwicklung benötigten Kerne vorgegeben. Die Herstellung kann zudem nur diskontinuierlich erfolgen.

Elektrochemische Verfahren setzen in vielen Fällen Ionentauschermembranen ein. Ionenaustauschermembranen werden beispielsweise zur Stofftrennung ionogener Lösungen wie der Elektrolyse, der Membranelektrolyse und der Elektrodialyse mit bipolaren Membranen eingesetzt, wobei die geladenen Teilchen aus einer wässrigen Lösung im elektrischen Feld durch die Ionentauschermembran transportiert werden. Derartige Verfahren lassen sich wirtschaftlich zur Wertstoffgewinnung, zum Beispiel Natronlauge oder Chlor, zur Abwasserbehandlung oder zum Recyclen von Prozesshilfsstoffen einsetzen.

Üblicherweise werden die Ionentauschermembranen dabei ähnlich wie in den vorstehend beschriebenen Brennstoffzellen in plattenförmiger Ausbildung parallel zueinander eingesetzt. Die durch den plattenweisen, parallelen Aufbau erfolgte Kompartimentierung bedingt eine eigene Zu- beziehungsweise Abfuhr für die einzelnen Kompartimente. Die komplizierte Strömungsführung und die entsprechend hohe Anzahl der zu installierenden Kreisläufe verursachen einen hohen apparativen Aufwand und sind wartungsintensiv. Zudem ist der Abstand von Elektrode zu Elektrode in einer Ionentauschermembranen aufweisenden herkömmlichen Zelle daher nach unten limitiert, dies bringt einen höheren elektrischen Widerstand und damit einen höheren Spannungsabfall mit sich.

Bei SOFC [solid oxide fuel cell; Festoxidbrennstoffzelle] mit planarer Ausführung ist die Gasver-

sorgung und Energieabfuhr auf Grund der Dichtungsproblematik nachteilig. Bei einer röhrenförmigen Ausführung der SOFC entstehen Probleme wegen der schlechten Leistungsdichte. Als nachteilig erweisen sich ebenso die hohe Betriebstemperatur, die hohe Wärmekapazität, die lange Aufheizzeit, Materialprobleme und der allgemein hohe Fertigungsaufwand.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, eine Vorrichtung bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile überwindet, insbesondere als Brennstoffzellenelement, Brennstoffzellenmodul, SOFC-Grundelement und/oder Ionentauschermembran so eingesetzt werden kann, dass eine effiziente Verfahrensführung mit möglichst geringem apparativen Aufwand erzielt werden kann. Der Erfindung liegt auch das Problem zugrunde, ein Verfahren zu der Herstellung der Vorrichtung bereitzustellen, das einfach, schnell und kontinuierlich durchzuführen ist und darüber hinaus die Herstellung bisher nicht zur Verfügung stehender Brennstoffzellenelemente und Ionentauschermembranen erlaubt.

Die Erfindung löst dieses technische Problem durch die Bereitstellung eines tubulären Verbundes aus einem tubulären Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht eines Ionen-leitenden Materials. Ein derartiger als Rohr oder Schlauch ausgeführter tubulärer Verbund definiert also einen durch das, innen liegende, Geflecht und die, nach

außen hin gewandte, Schicht zylindrisch umschlossenen Hohlraum oder Lumen mit zwei endständigen Öffnungen und trennt diesen Hohlraum von der Umgebung ab. Ein derartiger tubulärer Verbund kann in seiner Grundstruktur sowohl als wesentlicher Bestandteil einer PEM-Brennstoffzelle als auch als Bestandteil einer Ionentauschermembran sowie als Bestandteil eines Brennstoffzellenmoduls wie auch als Bestandteil eines tubularen SOFC-Grundelements eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen tubulären Verbünde, Grundelemente, Brennstoffzellenmodule und/oder Ionentauschermembranen können ebenso als wesentlicher Bestandteil einer Methanol- und/oder Methanol-Brennstoffzelle, beispielsweise in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, eingesetzt werden. Die Verwendung eines Geflechts aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials vergrößert in vorteilhafter Weise die Elektrodenoberfläche des so hergestellten tubulären Verbundes, darüber hinaus erhöht sie vorteilhafterweise die mechanische Festigkeit und dient zur Stromabfuhr. Zudem wird die erforderliche Porosität für den Durchtritt der Edukte bereitgestellt. Die Herstellung eines solchen tubulären Verbundes kann kontinuierlich erfolgen, wobei sich auch sehr kleine Durchmesser des Verbundes mit kleinen Abständen zwischen verschiedenen Lagen des Elektronen-leitenden Materials realisieren lassen. Durch den tubulären beziehungsweise tubularen Aufbau des erfindungsgemäßen Verbundes ist es möglich, eine Vielzahl von mit ihren Längsachsen parallel zueinander angeordneten tubulären Verbünden in einem Mo-

dul zusammenzufassen, wobei auf engem Raum und mit kleinen Dimensionen ein effizienter Einsatz als PEM-Brennstoffzellenelement, Brennstoffzellenmodul, SOFC-Grundelement oder Ionentauschermembran möglich ist. Die bei der üblichen plattenweisen Anordnung der Membranen notwendige aufwendige Strömungsführung und komplizierte Kompartimentierung entfällt weitgehend.

Hierdurch werden gegenüber dem Stand der Technik weitere Verbesserungen erreicht, wie beispielsweise die Erhöhung der Leistungsdichte, die erleichterte Stoffzufuhr und Energieabfuhr, die niedrigeren Betriebstemperaturen durch den dünneren Elektrolyten, niedrigere Gehäusetemperaturen durch deaktivierte Enden, eine rationelle und kostengünstigere Fertigung sowie eine variable Strömungsführung im Außenraum.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem Elektronen-leitenden Material ein zur Leitung von Elektronen befähigtes Material, insbesondere eine Elektrode, die sowohl als Anode oder Kathode ausgeführt sein kann, verstanden. Das als Elektrode fungierende Elektronen-leitende Material ist erfindungsgemäß dadurch ausgezeichnet, dass es auch als Stützgewebe für den tubulären Verbund dient und, in besonders bevorzugter Ausführungsform, katalytische Aktivität aufweist. Das Elektronen-leitende Material ist als Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten ausgeführt. In bevorzugter Ausführungsform kann ein solches Geflecht acht bis acht-



undvierzig Bündel enthalten. Besteht das Geflecht erfindungsgemäß aus Einzelfasern, so ist es bevorzugt, bis zu 120 Einzelfasern vorzusehen. In besonders bevorzugter Weise weisen die Bündel einen Durchmesser von 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise 0,2 bis 2 mm, eine Flechtdicke von 0,02 bis 0,4 mm, insbesondere 0,02 bis 0,3 mm, bevorzugt 0,1 bis 0,2 mm und Steigungswinkel von 30° bis 60° auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Bündel aus einer Anzahl einzelner Kohlefasern aufgebaut. Die Anzahl der Kohlefasern pro Bündel beträgt vorzugsweise 50 bis 1000, insbesondere 100 bis 1000. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit können einzelne Bündel des Geflechts durch Metalldrahtbündel oder Metalldrähte ersetzt werden. Erfindungsgemäß ist es auch möglich, einzelne Kohlefasern eines Bündels durch Metalldrähte zu ersetzen.

Der Durchmesser der Kohlefasern beträgt in besonders bevorzugter Ausführungsform 7 bis 20 µm, bevorzugt 7 bis 12 µm.

In bevorzugter Weise beträgt der Innendurchmesser des tubulären Verbundes 0,2 bis 3 mm, insbesondere 0,2 bis 2 mm.

Die Erfindung sieht in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform also auch vor, dass das Geflecht neben den Kohlefaserbündeln zusätzlich Metalldrähte aufweist. Selbstverständlich kann auch vorgesehen

sein, dass das Geflecht überhaupt keine Kohlefaserbündel, sondern ausschließlich ein Metalldrahtgeflecht oder ein Geflecht aus Bündeln einer Anzahl von Metalldrähten darstellt.

Darüber hinaus können auch im Lumen des tubulären Verbundes in elektrisch-leitendem Kontakt zu dem dem Lumen zugewandten Geflecht Drähte eingebracht werden, die zur Stabilisierung und Stromabfuhr dienen. Bevorzugt wird dabei die Verwendung von Einzeldrähten, die dergestalt parallel gebündelt werden, dass zum Beispiel ein regelmäßiges Sechseck entsteht. In das Lumen des Geflechts kann aber auch ein Einzeldraht eingebracht werden, der auf seiner Außenseite in Längsrichtung so strukturiert ist, dass Längskanäle zur zum Geflecht hingewandten Seite entstehen, das heißt zwischen Verbundinnenseite und Metalldraht. Die Bildung von Längskanälen zwischen Innengeflecht und Lumendraht oder Lumendrähten kann auch durch Verwendung einer Litze erfolgen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Metalldrähte Edelmetalldrähte oder Drähte aus korrosionsfesten Metallen oder Legierungen, zum Beispiel Nickel-, Platin-, Palladium-, Gold- oder Silberdrähte oder Drähte aus rostfreiem Stahl. Der Durchmesser dieser Drähte beträgt in bevorzugter Ausführungsform von 10 bis 300  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 10 bis 150 oder 150 bis 250  $\mu\text{m}$ . Selbstverständlich sind jedoch auch andere Metalle oder Metallegierungen erfindungsgemäß einsetzbar. Die

Erfindung umfasst auch den Einsatz von nur unter bestimmten Bedingungen elektrisch leitenden Materialien, wie Supra- oder Halbleitern, in dem oder als Geflecht des Elektronen-leitenden Materials.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter dem Ionen-leitenden Material ein Medium verstanden, das in der Lage ist, Ionen zu leiten, also ein elektrolytisches Material. Das erfindungsgemäß einsetzbare Ionen-leitende Material kann fest, zum Beispiel ein Festoxid, Metalloxid, eine Salzschnmelze etc., oder flüssig, zum Beispiel eine wässrige Salzlösung, sein. Das Ionen-leitende Material ist vorzugsweise als Membran, insbesondere technische, also synthetische Membran, ausgeführt, wobei, falls notwendig, das Ionen-leitende Material vernetzende Zusätze aufweist, und aus organischen, zum Beispiel Polysulfonen, Polyethersulfonen, Polyetherketonen, Polyetheretherketonen oder anderen aromatischen Polyarylethern oder anorganischen Materialien, zum Beispiel Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Kohlenstoffasern bestehen kann beziehungsweise diese unter gegebenenfalls erforderlichem Einsatz von Ionenleitern enthält. Die Membran weist in besonders bevorzugter Ausführungsform eine Dicke von 10 bis 150 µm auf. Erfindungsgemäß kann auch der Einsatz von Ampholyten oder Polyelektrolyten vorgesehen sein. Besonders bevorzugt umfasst die Erfindung den Einsatz eines Festoxides oder Polymers, insbesondere des Elektrolyten NAFION® oder anderer sulfonierter perfluorierter Polymere oder sulfonierte aromatische Polyetheretherketone oder anderer anionischer

Polyarylether auch in Form von Copolymeren oder Blends. Im Fall des Einsatzes eines Festelektrolyten muss für die Erzielung einer geeigneten Leitfähigkeit ein entsprechend hoher Wassergehalt vorgesehen sein. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verwendung einer Membran als Ionen-leitendem Material kann auch in Form von funktionell und/oder strukturell unterschiedliche Bereiche aufweisenden Membranen, zum Beispiel bipolaren Membranen erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung einen tubulären Verbund aus einem Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht eines Ionen-leitfähigen Materials, wobei der tubuläre Verbund als Brennstoffzellenelement ausgeführt ist und sowohl zwischen dem Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht eines Ionen-leitfähigen Materials als auch über der Schicht des Ionen-leitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht angeordnet ist und wobei die nach außen orientierte, also obere, Katalysatorschicht von einem weiteren Geflecht eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist. Die Katalysatorschicht dringt während des Herstellprozesses auch in das Geflecht und seine Zwischenräume ein, so dass sich ein inniger Verbund zwischen Geflecht und Katalysatorschicht ohne scharfe räumliche Trennung bildet. Ebenso kann das Geflecht sich zumin-

dest teilweise in eine darunter liegende Katalysatorschicht eindrücken.

Ein derartiger tubulärer Verbund kann selbstverständlich nicht nur als Brennstoffzellenelement, sondern auch als Sauerstoff-, Wasserstoff-, Kohlenmonoxid-, Methanol- oder Methan-Sensor eingesetzt werden.

Die mindestens eine Katalysatorschicht dient der Umwandlung der als Brennstoff oder zu messendem Stoff, zum Beispiel Wasserstoff, Sauerstoff, Methan, Methanol, Kohlenwasserstoffe oder Kohlenstoffmonoxid zugeführten Substanz in ein Ion. Auf diese Schicht oder diese Schichten kann erfindungsgemäß auch verzichtet werden, beispielsweise wenn katalytisch aktive Metalldrähte oder mit einer katalytisch aktiven Substanz beschichtete Kohlefasern oder Metalldrähte im Geflecht vorgesehen sind. Als derartige katalytisch aktive Substanz können ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, zum Beispiel Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium und Nickel oder Legierungen daraus eingesetzt werden, gegebenenfalls zusammen mit Kohlenstoff, zum Beispiel in Form von Graphit, insbesondere Graphitpulver, Russ oder Kohle, insbesondere Aktivkohle. Erfindungsgemäß kann auch vorgesehen sein, mehrere unterschiedliche Katalysatoren oder Katalysatorschichten in unmittelbarer räumlicher Nähe oder Einheit auszuführen.

Die Dicke einer Katalysatorschicht beträgt vorzugsweise von 1 bis 70  $\mu\text{m}$ .

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein vorstehend erläutertes PEM-Brennstoffzellenelement, wobei die Katalysatorschicht ein Platin-Kohlenstoff- oder Palladium-Kohlenstoff-Gemisch enthält oder aus diesen besteht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Katalysatorschicht Hydrophobierungs- und/oder Protonenleitermaterialzusätze auf, zum Beispiel Pulver aus aromatischem Polyetheretherketon, PTFE-Pulver, NAFION® oder Polyelektrolyte.

Ein derartiges Brennstoffzellenelement, zum Beispiel ein PEM- oder SOFC-Brennstoffzellenelement kann erfindungsgemäß einen Innendurchmesser von 200 bis 3000  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 200 bis 2000  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Eine Vielzahl erfindungsgemäßer Brennstoffzellenelemente können mit ihren Längsachsen parallel zueinander zu einem Modul zusammengefasst werden. Sie erlauben dann eine Strömungsführung der Edukte, zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff, in Form eines Kreuzstromes, Gegenstromes, Gleichstromes und Gemischtstromes wodurch Stofftransportwiderstände minimiert und Triebkräfte großgehalten werden, was bessere Wirkungsgrade zur Folge hat. Durch die hohe Packungsdichte kann gleichzeitig eine hohe Leistungsdichte erreicht werden. Zur Erzielung des ge-

forderten Stromes und der geforderten Spannung können die Brennstoffzellenelemente parallel oder in Serie verschaltet werden.

Die Stromabfuhr der Außenelektroden, das heißt des äußeren, also des zur Oberfläche gewandten, Geflechtes des tubularen Verbundes kann auch durch in Kontaktbringen mit einem Außenanschluss, insbesondere von korrosionsstabilen elektrisch leitenden Materialien wie Drähten, Gittern, Geweben oder fluidal durchströmbaren elektrisch leitenden Streifen oder Platten auf einzelne oder mit ihren Längsachsen parallel zueinander zu einer Ebene zusammengefassten Brennstoffzellenelementen erfolgen. Diese elektrisch leitenden Materialien können aus korrosionsstabilen Metallen oder Metalllegierungen aber auch aus Graphit, Kohlenstoff, oder anderen elektrisch leitfähigen und korrosionsstabilen Materialien bestehen. Diese Elektronen-leitenden Materialien können in ihrer Form der Form der tubulären Verbünde angepasst sein, so dass ein optimaler elektrischer Kontakt zwischen beiden gegeben ist. Zur elektrischen Trennung und Isolierung der Brennstoffzellenelementschichten können elektrisch nichtleitende Materialien wie zum Beispiel nichtleitende Kunststoffe und nichtleitende Keramiken in Form von zum Beispiel Drähten, Gittern, Geweben sowie gasdurchlässigen Streifen und Platten verwendet werden.

Die Erfindung ermöglicht also die Zufuhr von zum Beispiel molekularem Wasserstoff in und durch den

Hohlraum des tubulären Verbundes. Der molekulare Wasserstoff verlässt den Hohlraum des tubulären Verbundes, dringt durch das als Anode ausgeführte Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials hindurch, welches gleichsam als Poren-aufweisende Schicht wirkt, und wird dabei ebenso wie in der darüber angeordneten Katalysatorschicht zu einzelnen Wasserstoffatomen und letztendlich Protonen umgewandelt. Die Protonen wandern durch die über der Katalysatorschicht angeordnete Ionen-leitende Schicht, zum Beispiel die Membran, in die Richtung des als Kathode ausgeführten Geflechts eines Elektronen-leitenden Materials. Zum Beispiel Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch wie Luft, welches sich außerhalb des tubulären Verbundes befindet und beispielsweise senkrecht, parallel oder entgegengesetzt zu dem Wasserstoffstrom einem Modul zugeführt wird, kommt mit dem außen liegenden Geflecht des Elektronen-leitenden Materials in Kontakt. Dort und an der nach innen unmittelbar folgenden Katalysatorschicht wird der molekulare Sauerstoff zu Sauerstoffatomen und Sauerstoffionen umgewandelt. Die sich im Bereich der innen liegenden Membran treffenden Protonen und Sauerstoffionen bilden Wasser, welches als Wasserdampf einerseits durch die Membran ins Lumen und andererseits durch die Katalysatorschicht und die Kathode in den Außenraum abgeführt wird. Gleichzeitig wird Elektrizität erzeugt.

Die Zufuhr des Brennstoffs kann auch über die Außenseite des tubulären Verbundes erfolgen, sodass



die Luft, der Sauerstoff oder ein anderes Oxidants über das Lumen zugeführt wird.

Die Erfindung sieht selbstverständlich auch vor, dass die Katalysatorschicht in das Geflecht des Elektronen-leitenden Materials integriert ist, das heißt, dass die Katalysatorschicht die einzelnen Bündel, Fasern und/oder Drähte des Geflechts aus dem Elektronen-leitenden Material teilweise oder vollständig bedeckt und/oder zwischen diesen Elementen angeordnet ist. Eine distinkte räumliche Trennung von Katalysatorschicht und Anode oder Kathode muss daher erfindungsgemäß nicht vorliegen.

Der tubuläre Verbund kann nicht nur als Brennstoffzellenelement, sondern auch als Elektrolyseur verwendet werden.

Die Erfindung betrifft auch einen tubulären Verbund aus einem Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht eines Ionen-leitfähigen Materials, wobei der tubuläre Verbund als Ionentauschermembran ausgeführt ist und vorzugsweise zwischen dem Geflecht des Elektronen-leitenden Materials und der Schicht eines Ionen-leitenden Materials ein Spacer angeordnet ist, der der Vergrößerung des durchströmbaren Volumens dient. Erfindungsgemäß kann vorgesehen sein, den Spacer als Geflecht aus Bündeln und/oder Fasern eines Ionen-leitenden oder neutralen das heißt elektrisch isolierenden Materials auszuführen. Der Spacer kann zum Beispiel aus

Polypropylen, Polyethylen, Ionentauschermaterial oder ähnlichem bestehen oder dieses enthalten. In bevorzugter Weise ist das als Spacer ausgeführte Geflecht gröber, das heißt es weist eine geringere Flechtdichte, zum Beispiel von 1 bis 20 % Deckung, und geringere Steigungswinkel, zum Beispiel von  $10^\circ$  bis  $45^\circ$  der Ionen-leitenden oder neutralen Fasern oder Bündel auf.

Das Ionen-leitende Material kann als Kationen-Austauscher oder Anionen-Austauscher ausgeführt sein. Selbstverständlich ist es auch möglich, mehrere Schichten eines oder verschiedener Ionen-leitender Materialien übereinander anzuordnen. Die Erfindung betrifft auch den Einsatz einer bipolaren Membran als Schicht eines Ionen-leitenden Materials.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann eine vorgenannte Ionentauschermembran vorgesehen sein, wobei diese über der Schicht eines Ionen-leitenden Materials einen weiteren Spacer sowie ein weiteres Geflecht eines Elektronen-leitenden Materials aufweist. Diese Schichtenfolge aus Spacer und Elektronen-leitendem Material kann als Gegenelektrode dienen. Auf die letztgenannte Anordnung aus Spacer und Elektronen-leitendem Material als Gegenelektrode kann dann verzichtet werden, wenn die Ionentauschermembranen in einem Modul mit Sammelelektrode zusammengefasst sind.

Die Erfindung sieht also auch vor, dass eine erfindungsgemäße Ionentauschermembran zusammen mit einer Vielzahl weiterer derartiger Ionentauschermembranen zu einem Modul zusammengefasst sind. Ein derartiges Modul kann in bevorzugter Weise einen Rahmen sowie eine die mit ihren Längsachsen parallel zueinander angeordneten Ionentauschermembranen fixierende Matrix aufweisen. Ein derartiger Aufbau kann auch für den modulartigen Aufbau einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle vorgesehen sein.

Der Rahmen ist vorzugsweise aus Kunststoff oder korrosionsbeständigem Metall hergestellt. Erfindungsgemäß ist bevorzugt, die Matrix aus thermoplastischen, duroplastischen Polymeren oder Festoxiden herzustellen.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ein sogenanntes tubulares SOFC-Grundelement, das aus mehreren Schichten wie folgt aufgebaut ist: Als Basis für alle weiteren Schichten dient beispielsweise ein Metallgeflecht, welches vorteilhafterweise aus Nickel besteht. Das Metallgeflecht dient insbesondere der Verbesserung der mechanischen Stabilität und zur Stromabfuhr. Dieses Metallgeflecht wird von einem grobporösen Elektrodenmaterial umschlossen, bei dem die Anode beispielsweise aus Ni-YSZ (Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid)-Cermet und die Kathode aus Strontium-dotiertem Lanthanmanganat bestehen kann. Das grobporöse Elektrodenmaterial ist in einer feinporösen Elektroden/Katalysatorschicht eingebettet, das

grobporöse Elektrodenmaterial wird also von der feinporösen Elektroden/Katalysatorschicht umschlossen. Auf die Elektroden/Katalysatorschicht wird eine Elektrolytschicht aufgebracht, die beispielsweise aus Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) besteht. Auf die so erhaltene Elektrolytschicht wird wiederum eine feinporöse Elektroden/Katalysatorschicht aufgebracht. Die so gewonnene Schichtung wird von einem Metallgeflecht, beispielsweise aus Nickel, kombiniert mit grobporösem Elektrodenmaterial, beispielsweise aus Ni-YSZ-Cermet für die Anode und Strontium-dotiertem Lanthanmanganat für die Kathode, umschlossen. Das Aufbringen des Metallgeflechtes kombiniert mit dem grobporösen Elektrodenmaterial auf der feinporösen Elektroden/Katalysatorschicht erfolgt mit Vorteil in einem kombinierten Prozessschritt. Der so gewonnene kontinuierliche Schichtaufbau wird von mindestens einem Ende - das heißt Außen- und Innenelektrode - über zum Beispiel gelötete oder kaltverschweißte, einseitig elektrisch leitende Endhülsen konfektioniert. Der tubulare Aufbau erlaubt vorteilhafterweise einen kontinuierlichen Schichtaufbau mit integrierten Sinterschritten, die vorzugsweise mit einem Plasmaspritzverfahren kombiniert werden können. Mit Vorteil erlaubt eine dünne Elektrolytschicht von 30-800 µm, vorzugsweise 20 bis 200 µm, bevorzugt 30 bis 80 µm, insbesondere 30 bis 50 µm eine Betriebstemperatur von 600 bis 1000°C, bevorzugt 700 bis 850°C. Der Außendurchmesser des in einem kontinuierlichen Herstellprozess gewonne-

nen Geflechtes beträgt 0,25-10 mm, bevorzugt 0,8 bis 1,5 mm.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eine Modulgestaltung, bei der die Materialien ihrem Wärmeausdehnungskoeffizienten angepasst sind. Vorteilhafterweise werden durch die im Folgenden dargestellten konstruktiven Maßnahmen temperaturbedingte, übermäßige Materialspannungen vermieden, wie beispielsweise durch die Deaktivierung der Enden zur Absenkung der Randtemperatur. Durch diese konstruktive Maßnahme entstehen vorteilhafterweise weniger oder keine Dichtungsprobleme durch Wärmedehnungsunterschiede zwischen Brennstoffzelle und Gehäuse. Eine weitere zweckmäßige konstruktive Maßnahme ist beispielsweise die Haarnadel-/Schlaufenform oder Krümmung der tubularen Grundelemente im Modul oder die einseitig gleitbare Pottung. Eine weitere vorteilhafte konstruktive Maßnahme ist aber auch ein keramisches Gehäuse mit angepasster Wärmeausdehnung. Das keramische Gehäuse kann vorteilhafterweise zur Erleichterung des Anschlusses der Arbeitsmedien und der Stromabfuhr in einem Metallgehäuse eingebettet sein. Eine temperaturbedingte, übermäßige Materialspannung kann jedoch vorteilhafterweise auch mit einem Glaslot vermieden werden, das sich während des Betriebszustandes nahe am Schmelzpunkt befindet. Eine weitere Möglichkeit ist beispielsweise die Verwendung eines elektrisch isolierten elastischen Metallringes als Dichtung zwischen Gehäuse und Kapillarpackung, wie sie beispielsweise in der Metallkeramik im Dental-

bereich zum Einsatz kommt. Mit Vorteil kann das Brennstoffzellenmodul so gebaut werden, dass der Betrieb im Kreuz-, Gleich-, und/oder Gegenstrom möglich ist.

Vorzugsweise kann das Brennstoffzellenmodul wie auch das Grundelement zur Energieerzeugung oder Traktion beispielsweise als Antrieb von zum Beispiel Kraftfahrzeugen, Lastkraftwagen, Omnibussen und Flugobjekten eingesetzt werden.

Das tubulare Grundelement und das Brennstoffzellenmodul ermöglichen vorteilhafterweise eine einfach zu fertigende, aufgrund der Materialeinsparung schnell aufheizbare und damit schnell betriebsbereite tubulare Festoxidbrennstoffzelle. Durch die tubulare Ausführung ist mit Vorteil eine Einbettung in einem Gehäuse möglich, die beispielsweise im Vergleich zur bekannten Flachzellenausführung eine deutlich leichtere Gaszufuhr und Energieableitung ermöglicht. Die dünnere Elektrolytschicht erlaubt den Betrieb bei 600 bis 1000°C, bevorzugt von 700 bis 850°C. Durch die Ausführung der Einzelelemente in tubularer Geometrie und im Millimetermaßstab von 0,25 bis 10 mm, bevorzugt von 0,8 bis 1,5 mm, ist vorteilhafterweise eine hohe Leistungsdichte des Brennstoffzellenmoduls möglich.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen tubulären Verbundes, wobei sich das Verfahren durch seine kontinuierliche Durchführbarkeit auszeichnet. Gemäß des

erfindungsgemäßen Verfahrens werden, beispielsweise mittels einer herkömmlichen Flechtmaschine, in einem ersten Verfahrensschritt Bündel aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch geflochten. Das Elektronen-leitende Material der Erfindung, welches vorzugsweise als Geflecht aus Bündeln von Kohlefasern und/oder Metalldrähten ausgeführt ist, wird entsprechend des jeweiligen Einsatzzweckes des tubulären Verbundes so geflochten, dass die zu transportierenden Stoffe wie Wasserstoff, Sauerstoff, Ionen und Flüssigkeiten das Geflecht passieren können, das heißt das Geflecht weist Porosität auf. Gleichzeitig ist das Geflecht so ausgeführt, dass es als Stützgewebe für den tubulären Schlauch dient und diesem die erforderliche Flexibilität und Festigkeit bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit verleiht. Die Flechtdichte und der Steigungswinkel der einzelnen geflochtenen Bündel werden dem erwünschten Durchmesser des Schlauchs angepasst. Sofern der Schlauch im wesentlichen aus Kohlefaserbündeln hergestellt werden soll, kann zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit die Zugabe von Metalldrahtbündeln vorgesehen werden. Mit Vorteil kann sich zusätzlich eine Vielzahl Metalldrähte auch im Lumen des Geflechtes befinden. Anstatt eines Metalldrahtbündels kann vorteilhafterweise auch ein auf seiner Außenseite sternförmig strukturierter Einzeldraht eingesetzt werden. Die Verschaltung erfolgt in Parallel- und/oder Serienschaltung. Der geflochtene Schlauch wird anschließend in einem zweiten Verfahrensschritt auf seiner Außenseite,

also der dem Schlauchhohlraum abgewandten Seite, beispielsweise mittels Gießdüsen oder Spritzdüsen mit einer Ionen-leitenden Schicht überzogen. Diese bildet vorzugsweise, nach gegebenenfalls erfolgender Trocknung, eine Ionen-leitende, insbesondere Ionen-selektive Membran.

Zur Herstellung eines PEM-Brennstoffzellenelementes wird unmittelbar im Anschluss an das Flechten des Schlauches eine Katalysatorschicht, vorzugsweise inklusive Hydrophobisierungs- und/oder Protonenleitermaterialzusätzen, auf das Geflecht aufgebracht, wobei dies in bevorzugter Weise in Form einer Paste über eine Durchlaufdüse geschieht. Das Aufbringen dieser Schicht eliminiert die Unebenheiten der Flechtungen, so dass eine glatte Oberfläche erzeugt wird, die eine hervorragende Voraussetzung für das Aufbringen der im Anschluss aufgetragenen Ionen-leitenden Schicht darstellt. Erfindungsgemäß kann auch vorgesehen sein, auf das Geflecht zur Eliminierung der Unebenheiten eine Ausgleichsschicht aufzubringen. Diese Ausgleichsschicht kann zur Einsparung von Katalysatormaterial Kohle, insbesondere Aktivkohle, Graphit, insbesondere Graphitpulver, Russ oder Gemische davon enthalten, vorzugsweise zusammen mit Bindemitteln, zum Beispiel Polymeren. Auf diese Ausgleichsschicht wird dann die Katalysatorschicht aufgebracht. Das Aufbringen der Schicht eines Ionen-leitenden Materials geschieht wie oben dargestellt, wobei Schichtstärken von 10 bis 150 µm bevorzugt werden. Nach einer gegebenenfalls notwendigen Trocknung wird wie vorstehend beschrieben ei-



ne weitere Katalysatorschicht aufgetragen. Auf diese Katalysatorschicht kann vorzugsweise eine weitere, wie vorstehend beschriebene, Ausgleichsschicht aufgebracht werden. Anschließend wird um diesen Verbund ein außen liegendes Geflecht eines Elektronen-leitenden Materials aus Bündeln und/oder Drähten geflochten. Die eingesetzten Geflechte weisen eine Flechtdichte von 50 bis 97 %, bevorzugt 50 bis 90 % auf, bestehen aus Einzelsträngen mit 50 bis 1000, bevorzugt 100 bis 1000 Filamenten, wobei jedes Filament einen Durchmesser zwischen 7 bis 20  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 7 bis 12  $\mu\text{m}$  aufweisen kann und aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten bestehen kann. Gegebenenfalls können auch Einzelstränge eingesetzt werden, die nicht aus Filamenten, sondern aus Voll- oder Hohlfasern bestehen. Der Flechtwinkel liegt zwischen 30° und 60°.

Die Herstellung der SOFC-Brennstoffzellenelemente erfolgt wie vorstehend für die PEM-Brennstoffzellenelemente erläutert, mit der Ausnahme, dass keine Hydrophobierungszusätze verwendet werden und im Anschluss an die Trocknung ein Sintervorgang unter üblichen Bedingungen stattfindet.

Zur Herstellung einer Ionentauschermembran wird, beispielsweise mittels einer herkömmlichen Flechtmaschine, ein Schlauch aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials, zum Beispiel Kohlefasern oder Metalldrähte, geflochten. Dieses Geflecht weist eine gröbere Struktur als das Geflecht für ein Brennstoffzellenelement auf, wobei

eine Flechtdichte von 5 bis 60% und ein Flechtwinkel von 10 bis 45° bevorzugt werden. Die Geflechte bestehen aus Einzelsträngen mit 50 bis 1000, bevorzugt 100 bis 1000 Filamenten, wobei jedes Filament einen Durchmesser von 7 bis 20 µm, bevorzugt 7 bis 12 µm aufweisen kann und aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten bestehen kann. Gegebenenfalls können auch Einzelstränge eingesetzt werden, die nicht aus Filamenten, sondern aus Voll- oder Hohlfasern bestehen.

Über dieses als Elektrode fungierende Geflecht wird zur Vergrößerung des durchströmbaren Volumens ein weiteres grobes Geflecht als Spacer aus elektrisch isolierendem oder Ionen-leitendem Material aufgebracht, wobei eine Flechtdichte von 1 bis 20 % Deckung und Steigungswinkel von 10° bis 45° vorgezogen werden. Die Durchmesser der Einzelfasern des Spacer-Geflechtes liegen vorzugsweise bei 50 bis 300 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm. Vor dem Auftragen der Ionen-leitenden Schicht wird als Grundlage für dieses Aufbringen eine temporär vorhandene Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material, wie PVA (Polyvinylalkohol), aufgebracht.

Diese temporär vorhandene Zwischenschicht stellt die Basis für die vorzugsweise dünnschichtige Ionenaustauschermembran dar, die durch Applizieren einer Lösung oder durch Sprühen aufgebracht wird. Sofern das Aufbringen einer Gegenelektrode notwendig ist, wird anschließend ein weiterer Spacer aus Ionen-leitendem oder neutralem das heißt elektrisch iso-

lierendem Material um die Schicht des Ionenleitenden Materials geflochten, gefolgt von dem Flechten eines Geflechts aus einem Elektronenleitenden Material, welches als Außenelektrode dient. Nach Fertigstellung des Verbundes wird die Zwischenschicht ausgewaschen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Figuren und dazugehöriger Beispiele näher erläutert.

Die Figuren zeigen:

Figur 1 einen Querschnitt durch einen als Brennstoffzellenelement ausgeführten tubulären Verbund,

Figur 2 einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran ohne Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund,

Figur 3 einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran mit Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund,

Figur 4 einen Querschnitt durch ein Modul, umfassend eine Vielzahl tubulärer Verbünde,

Figur 5 eine perspektivische Seitenansicht eines Moduls der vorliegenden Erfindung,

- Figur 6 eine teilweise geschnittene Draufsicht auf ein erfindungsgemäßes Brennstoffzellenelement,
- Figur 7 einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund, wobei im Lumen ein Metalldraht mit Fortsätzen eingebracht ist,
- Figur 8 einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund, wobei die im Lumen vorhandenen Metalldrähte als Litze ausgebildet sind,
- Figur 9 einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund, wobei im Lumen Metalldrähte, die eine Litze bilden, eingebracht sind,
- Figur 10 eine perspektivische Seitenansicht eines Modul aus tubulären Verbünden mit einem Gitter aus elektrisch leitendem Material als Außenanschluss zur Stromabfuhr der Außenelektroden, wobei die einzelnen tubulären Verbünde parallel geschaltet sind,
- Figur 11 eine perspektivische Seitenansicht einer Verschaltung zweier Module in Serienschaltung, wobei jedes Modul aus einem Rahmen und einer Vielzahl von parallel geschalteten und parallel angeordneten tubulären Verbünden besteht, wobei die tubulären Verbünde innerhalb eines Moduls

selbstverständlich anstatt parallel auch in Serie geschaltet sein können,

Figur 12 eine perspektivische Seitenansicht einer Serienschaltung zweier tubulärer Verbünde und

Figur 13 eine perspektivische Seitenansicht einer Parallelschaltung zweier tubulärer Verbünde.

Figur 1 zeigt einen Querschnitt durch einen als Brennstoffzellenelement ausgeführten tubulären Verbund 1. Der tubuläre Verbund besteht aus einem Geflecht 3 aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Katalysatorschicht 7 über die eine Schicht 5 eines Ionen-leitenden Materials aufgebracht ist. Auf der Schicht 5 ist eine Katalysatorschicht 9 angeordnet. Die Katalysatorschicht 9 wird von einem Geflecht 11 umschlossen, wobei das Geflecht 11 aus Bündeln oder Metalldrähten eines Elektronen-leitenden Materials besteht.

Figur 2 zeigt einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran ohne Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund 1. Der tubuläre Verbund 1 besteht aus drei verschiedenen Schichten, die direkt aufeinander folgend angeordnet sind. Wie im Ausführungsbeispiel der Figur 1 ist im Kern das Geflecht 3 angeordnet. Das Geflecht 3 wird von einem neutra-

len Spacer 13 umschlossen. Der Spacer 13 wird von der Ionen-leitenden Schicht 5 überdeckt.

Figur 3 zeigt einen Querschnitt durch einen als Ionentauschermembran mit Gegenelektrode ausgeführten tubulären Verbund 1, der die gleiche Anzahl Schichten wie das Ausführungsbeispiel gemäß Figur 1 aufweist. Das Geflecht 3 bildet die zum Zentrum des tubulären Verbundes angeordnete Schicht, auf die der neutrale Spacer 13 aufgebracht ist. Der Spacer 13 ist von einer Ionen-leitenden Schicht 5 und darüber dem Spacer 15 überdeckt. Den äußeren Abschluss bildet ein Elektronen-leitendes Geflecht 17.

Figur 4 zeigt einen Querschnitt durch ein Modul 50, das aus einer Vielzahl tubulärer Verbünde 1 und einem zylindrischem Rahmen 52 aufgebaut ist. Der Rahmen 52 umschließt die Vielzahl der tubulären Verbünde 1 so, dass sie innerhalb des zylindrischem Rahmens 52 eine weitestgehend geordnete Struktur aufweisen.

Figur 5 zeigt eine perspektivische Seitenansicht des Moduls 50 gemäß Figur 4, das aus einer Vielzahl tubulärer Verbünde 1 und einem Rahmen 52 aufgebaut ist.

Figur 6 zeigt eine teilweise geschnittene Draufsicht auf das erfindungsgemäße Brennstoffzellenelement nach Figur 1. Der tubuläre Verbund besteht aus dem Geflecht 3 des Elektronen-leitenden Materials und der darüber angeordneten Katalysatorschicht 7,

die von der Schicht 5 eines Ionen-leitenden Materials umschlossen ist. Die Schicht 5 ist von der Katalysatorschicht 9 überdeckt. Das äußere Geflecht 11 umschließt die Katalysatorschicht 9.

Figur 7 zeigt einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund 1, wobei im Lumen 19 ein Metalldraht 21 mit Fortsätzen 23 eingebracht ist. Die Fortsätze 23 sind so angeordnet, dass sie mit dem Geflecht 3 in Kontakt stehen. Das Geflecht 3 ist von einer zusammengesetzten Katalysatorschicht 77 überdeckt, die auch andere Schichten wie Ausgleichsschichten umfasst. Den äußeren Abschluss des tubulären Verbundes 1 bildet wiederum ein Geflecht 11. Das Lumen 19 ist so ausgebildet, dass gasförmige und/oder flüssige Brennstoffe hindurch geführt werden können.

Figur 8 zeigt einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund 1, wobei die Metalldrähte 21 strukturiert als Litze ausgebildet sind und in Gruppen 25 vorliegen.

Figur 9 zeigt einen Querschnitt durch einen tubulären Verbund 1, der im wesentlichen wie im Ausführungsbeispiel gemäß Figur 7 ausgebildet ist, wobei im Lumen 19 des tubulären Verbundes 1 Metalldrähte 21, die Litzen bilden, eingebracht sind. Die im Lumen 19 eingebrachten Metalldrähte 21 dienen zur Stabilisierung und Stromabfuhr. Die sieben Metalldrähte 21 sind dergestalt gebündelt, dass ein regelmäßiges Sechseck entsteht.

Figur 10 zeigt eine perspektivische Seitenansicht eines Moduls 50 aus tubulären Verbünden 1 mit einem als Elektronen-leitenden Gitter 31 ausgeführten Außenanschluss zur Stromabfuhr der Außenelektroden, wobei die einzelnen tubulären Verbünde 1 parallel geschaltet sind. In Richtung des Pfeils 27 wird Luft in das Modul 50 geführt, in Richtung des Pfeil 29 gelangt Brenngas in das Modul 50. Durch den tubulären Aufbau des Verbundes 1 ist es möglich, eine Vielzahl von mit ihren Längsachsen parallel zueinander angeordneten tubulären Verbünden 1 in einem Modul 50 zusammenzufassen, wobei auf engem Raum und mit kleinen Dimensionen ein effizienter Einsatz als PEM-Brennstoffzellenelement, Brennstoffzellenmodul, SOFC-Grundelement oder Ionentauschermembran möglich ist.

Figur 11 zeigt eine perspektivische Seitenansicht einer Verschaltung zweier Module in Serienschaltung, die im wesentlichen dem Aufbau gemäß Figur 10 entspricht. Unterschiedlich ist jedoch, dass das Modul 50 mit einem zweiten Modul 50 in Serie geschaltet ist.

Figur 12 zeigt eine perspektivische Seitenansicht einer Serienschaltung zweier tubulärer Verbünde 1. Die Serienschaltung dient der Erzielung der geforderten Spannung.



Figur 13 zeigt eine perspektivische Seitenansicht einer Parallelschaltung zweier tubulärer Verbünde 1.

#### Beispiel 1: Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle

Mit einer Flechtmaschine wird die rohrförmige Innenelektrode (bestehend aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten) erzeugt. Dieses tubuläre Geflecht läuft zur Zentrierung auf einem Dorn bis zur Auftragsdüse für die Katalysatorbeschichtung. Dabei bestimmt der Düsendurchmesser die Dicke der Katalysatorschicht. Nach einer kurzen Trockenstrecke durch zum Beispiel Keramikheizkörper durchläuft das beschichtete Geflecht eine Ringspaltdüse, über die die ionenleitfähige Membran in Form einer Polymerlösung oder alternativ in Form eines Festoxides aufgetragen wird. Diesem Schritt schließt sich eine längere Trockenstrecke zur Austreibung des Lösungsmittels an. Nachfolgend wird die zweite Katalysatorschicht mit einer Auftragsdüse aufgebracht. Danach wird die Außenelektrode um die noch pastöse Katalysatorschicht geflochten. Die pastöse Konsistenz der Katalysatorschicht ermöglicht ein Eindringen der Geflechtstränge und damit einen innigen Verbund zwischen Katalysator und Elektrode. Zum Schluss durchläuft die Hohlleiter eine Endtrocknungsstrecke.

#### Beispiel 2: Einsatz einer PEM-Brennstoffzelle

Die PEM-Brennstoffzelle kann in Blockheizkraftwerken, Kraftfahrzeugen, Flugobjekten, Kleingeräten und privaten Haushalten zur Stromerzeugung eingesetzt werden.

### Beispiel 3: Herstellung einer Ionentauschermembran

Mit einer Flechtmaschine wird die rohrförmige Innenelektrode (bestehend aus Kohlefasern und/oder Metalldrähten) erzeugt. Dieses tubuläre Geflecht läuft zur Zentrierung auf einem Dorn in eine zweite Flechtmaschine, auf der das gröbere Spacergeflecht aufgebracht wird. Es schließt sich das Aufbringen der auswaschbaren Zwischenschicht (zum Beispiel Polyvinylalkohol) an. Nach einer optionalen Trocknungsstrecke, wobei die gezielte Schrumpfung zur Oberflächenvergrößerung genutzt werden kann, wird die Ionentauschermembran in Form einer Polymerlösung oder eines Festoxid-Aerosols mit einer Düse aufgebracht und anschließend in einer Trocknungsstrecke das Lösungsmittel ausgetrieben. Soll die Ionentauschermembran eine bipolare Membran sein, folgt der ersten Membranbeschichtung eine weitere Beschichtung in Form einer Polymerlösung, wobei dieses Polymer oder das Festoxid die entgegengesetzte Ladung wie die erste Membranschicht aufweist. Das Lösungsmittel wird in einer zusätzlichen Trocknungsstrecke ausgetrieben.

Im nächsten Verfahrensschritt wird das grobe Spacergeflecht und die Außenelektrode in Form von Kohlefasern und/oder Metalldrähten um die Hohl- faser

geflochten. Wird die tubuläre Ionentauschermembran in einem Modul mit Sammelelektrode eingesetzt, entfallen die beiden letzten Flechtschritte. Die lösliche Zwischenschicht im Spacer zwischen Innenelektrode und Ionentauschermembran wird vor der Modulherstellung oder vor der Inbetriebnahme der tubularen Ionentauschermembran herausgewaschen.

#### Beispiel 4: Einsatz einer Ionentauschermembran

Die Ionentauschermembran kann zum Beispiel zur Entsalzung von Prozeß- und Abwässern eingesetzt werden. Beim Einsatz von bipolaren Ionentauschermembranen ist auch die Erzeugung von Laugen und Säuren aus den entsprechenden Salzen möglich, beispielsweise die Gewinnung von Milchsäuren und Calciumhydroxid aus Lactat.

### Ansprüche

1. Tubulärer Verbund (1) aus einem Geflecht (3) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und einer darüber angeordneten Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials.
2. Tubulärer Verbund nach Anspruch 1, wobei dieser in seinem Lumen (19) mindestens einen parallel zur Längsrichtung des Verbundes ausgerichteten Metall-draht (21) enthält.
3. Tubulärer Verbund nach Anspruch 2, wobei die Metalldrähte (21) in Form einer Litze vorliegen.
4. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der tubuläre Verbund (1) als Brennstoffzellenelement ausgeführt ist und sowohl zwischen dem Geflecht (3) aus Bündeln oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials als auch über der Schicht (5) des Ionen-leitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) angeordnet ist und wobei die nach außen orientierte Katalysatorschicht (9) von einem weiteren Geflechts (11) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist.

5. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die jeweils mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE, gegebenenfalls zusammen mit Kohle, Russ oder Graphit enthält.

6. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mindestens eine Katalysatorschicht (7,9) Hydrophobierungszusätze und/oder Protonenleitermaterialzusätze umfaßt.

7. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der tubuläre Verbund (1) als Ionentauschermembran ausgeführt ist.

8. Tubulärer Verbund nach Anspruch 7, wobei zwischen dem Geflecht (3) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials und der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials ein ionenleitfähiger oder neutraler Spacer (13) angeordnet ist.

9. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei über der Schicht (5) eines Ionen-leitenden Materials ein weiterer Spacer (15) angeordnet ist, der von einem weiteren Geflecht (17) aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials überdeckt ist.

10. Tubulärer Verbund nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei der Spacer (13,15) ein Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern umfaßt.

11. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Elektronen-leitende Material ein Elektronen-leitendes Stützgewebe, insbesondere eine Elektrode, ist.

12. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Bündel aus Kohlefasern aufgebaut sind, insbesondere mit einem Durchmesser des Bündels von 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise 0,2 bis 2 mm.

13. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Drähte aus Metall sind oder dieses im wesentlichen enthalten.

14. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metall ein korrosionsstabiles Metall oder eine korrosionsstabile Legierung ist.

15. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kohlefasern und/oder Drähte einen Durchmesser von 10 bis 300  $\mu\text{m}$  aufweisen.

16. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der tubuläre Verbund ein Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,2 bis 3 mm ist.

17. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material als Membran ausgeführt ist.

18. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material aus der Gruppe der sulfonierten aromatischen Polyether-

etherketone, Nafion®, anderer anionischer Polyarylether und/oder anderer sulfonierter perfluorierter Polymere besteht.

19. Tubulärer Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ionen-leitende Material ein Oxid, insbesondere ein Festoxid umfasst.

20. Modul (50) aus einem, vorzugsweise zylindrisch ausgeführten, Rahmen (52) und einer Vielzahl von in dem Rahmen (52) parallel und längs zu der Längsachse des Rahmens (52) angeordneten tubulären Verbünden (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 19.

21. Modul nach Anspruch 20, wobei das Geflecht in elektrisch leitendem Kontakt mit einer Elektronen-leitenden Vorrichtung steht.

22. Modul nach Anspruch 21, wobei das der Oberfläche des tubulären Verbundes (1) zugewandte Geflecht (11,17) in elektrisch leitendem Kontakt mit einem Außenanschluss (31) steht.

23. Modul nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei das dem Lumen (19) des tubulären Verbundes (1) zugewandte Geflecht (3) in elektrisch leitendem Kontakt mit dem mindestens einen Metalldraht (21) steht.

24. Modul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in dem Rahmen (52) tubuläre Verbünde (81) enthalten sind, die elektrisch parallel geschaltet sind.

25. Modul nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die tubulären Verbünde (1) im Rahmen (52) in einer Matrix (54) angeordnet sind und die einzelnen Rahmen elektrisch in Reihe geschaltet sind

26. Reaktor, enthaltend mindestens ein Modul nach einem der Ansprüche 20 bis 25 und ein Gehäuse.

27. Reaktor nach Anspruch 26, wobei dieses mindestens zwei Module enthält, die elektrisch untereinander in Serie oder parallel geschaltet sind.

28. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines tubulären Verbundes, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Bündel und/oder Drähte eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch aus einem Geflecht dieses Elektronen-leitenden Materials geflochten werden und anschließend auf die dem Lumen des Schlauches abgewandte Außenseite des Geflechts ein Ionen-leitendes Material aufgebracht und gegebenenfalls getrocknet wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28 zur Herstellung eines als Brennstoffzellenelement ausgeführten tubulären Verbundes, wobei sowohl nach dem Flechten des Schlauches als auch nach dem Aufbringen des Ionen-leitenden Materials jeweils mindestens eine Katalysatorschicht aufgebracht und gegebenenfalls getrocknet sowie anschließend auf die nach außen orientierte Katalysatorschicht ein weiteres Geflecht aus Bündeln und/oder Drähten eines Elektronen-leitenden Materials aufgebracht wird, vorzugsweise



durch Flechten von Kohlefaserbündeln und/oder Metalldrähten.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29 zur Herstellung eines als Ionentauschermembran ausgeführten tubulären Verbundes, wobei Bündel und/oder Drähte eines Elektronen-leitenden Materials zu einem Schlauch aus einem Geflecht dieses Elektronen-leitenden Materials geflochten werden, anschließend ein Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern als Spacer, eine Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material und auf diese eine Schicht eines Ionen-leitenden Materials aufgebracht wird.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30, wobei die Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material eine PVA(Polyvinylalkohol)-Schicht ist.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 31, wobei auf die Schicht des Ionen-leitenden Materials ein weiteres Geflecht aus elektrisch isolierenden oder Ionen-leitenden Fasern als Spacer und anschließend eine weitere Schicht eines Elektronen-leitenden Materials aufgebracht wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 32, wobei die Zwischenschicht aus einem leicht auswaschbaren Material nach Herstellung des tubulären Verbundes oder nach dem Zusammenfügen der Einzelhohlfasern zu einem Modul ausgewaschen wird.

1 / 4

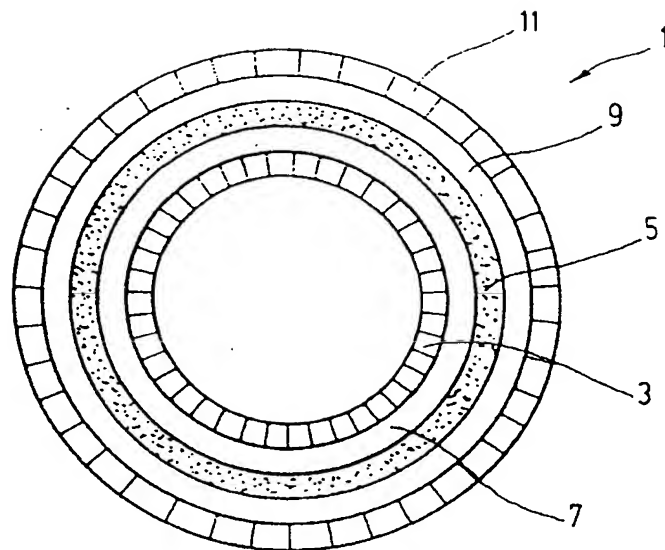


Fig.1

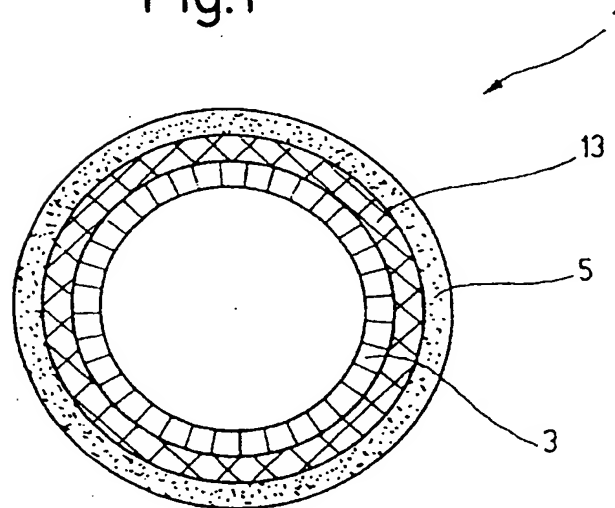


Fig.2

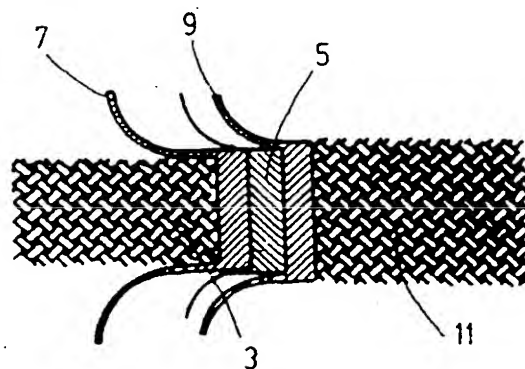


Fig.6

2 / 4

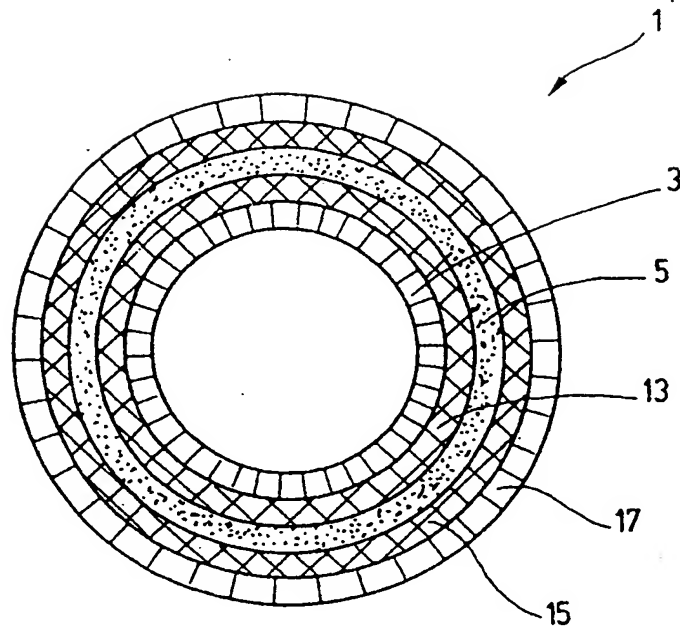


Fig. 3

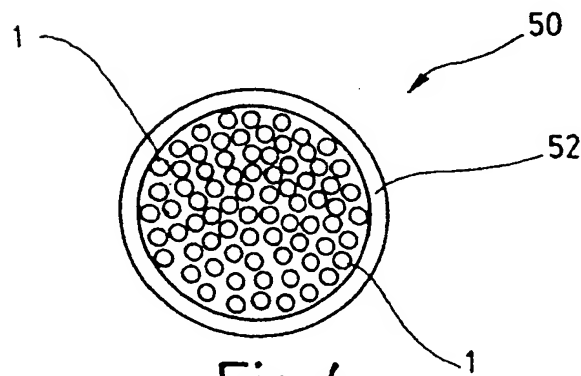


Fig. 4

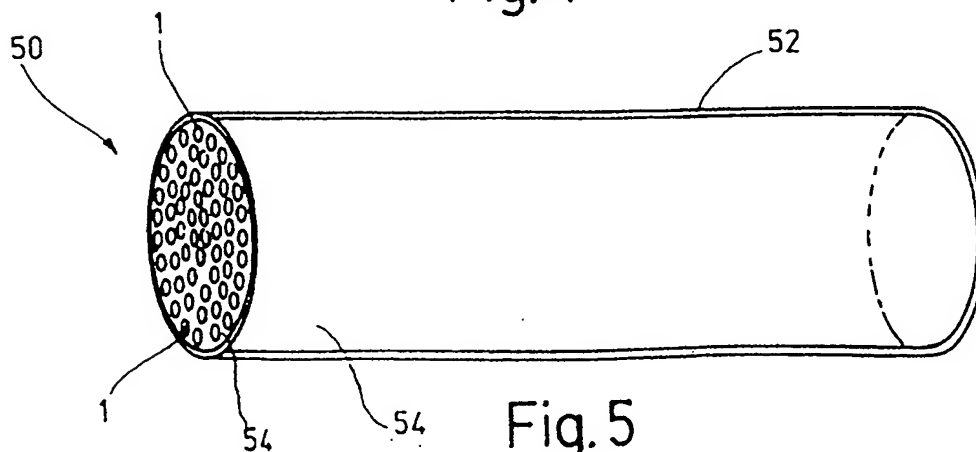


Fig. 5

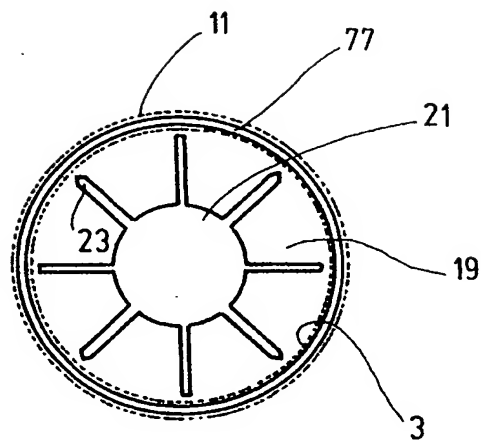


Fig.7

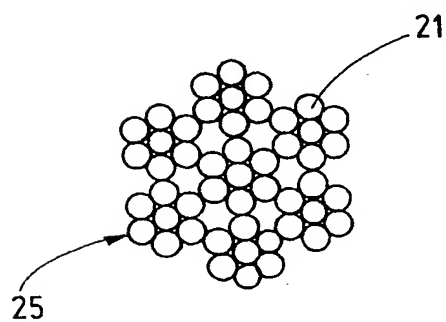


Fig.8

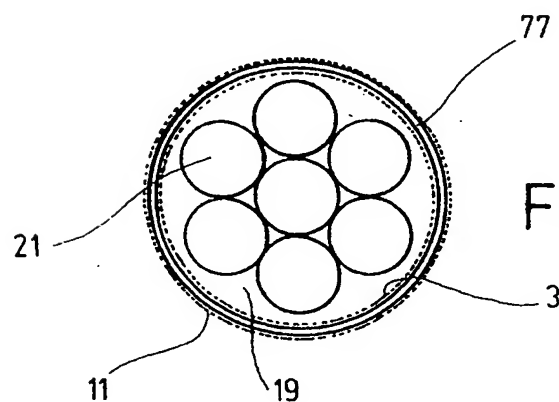


Fig.9

4 / 4

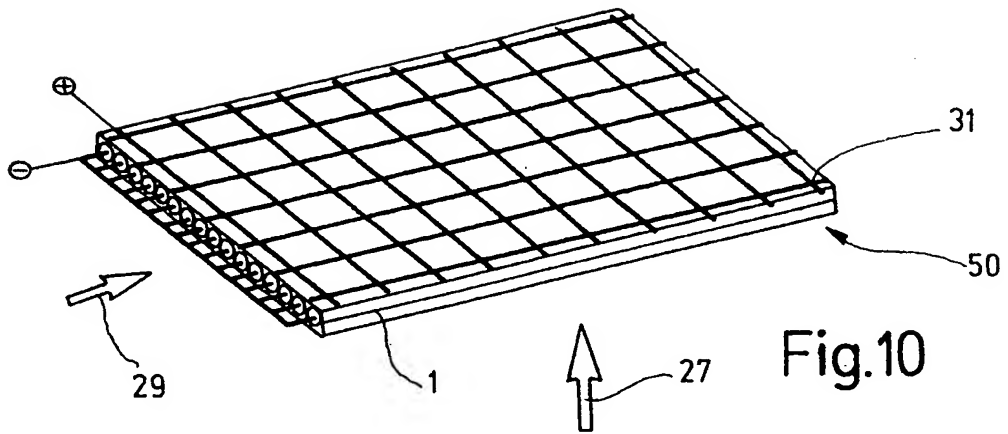


Fig. 10

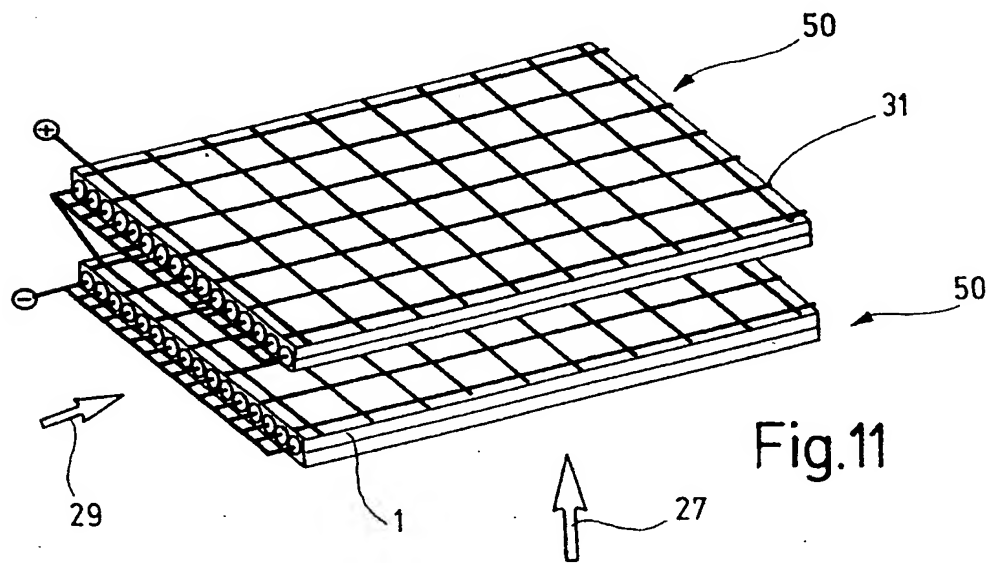


Fig. 11

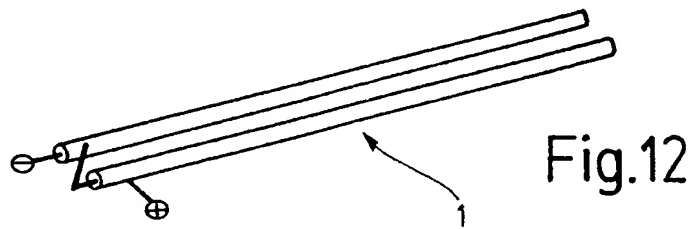
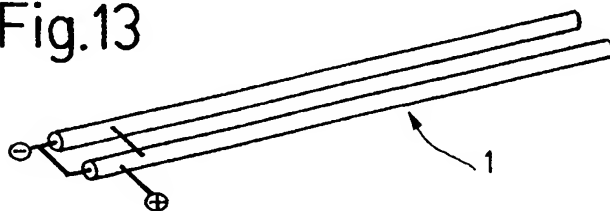


Fig. 12

Fig. 13



ERSATZBLATT (REGEL 26)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 00/01916

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/10 H01M8/12 H01M8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 458 989 A (DODGE CLEVELAND E) 17 October 1995 (1995-10-17)  column 32, line 51 - column 34, line 20; figures 33A-33F column 34, line 28 - line 39 column 35, line 9 - line 34 column 36, line 9 - line 14 column 20, line 28 - line 39 column 25, line 41 - line 60; figure 19  ---	1,4,5,7, 11,13, 14,17,18
X	WO 98 16963 A (GORE & ASS) 23 April 1998 (1998-04-23)  claims 1,21,23,25,29 page 8, line 13 - line 28; figure 3 page 11, line 29 - page 12, line 2 page 6, line 8 - page 7, line 10  ---	1,4-7, 11,13, 14,17,18

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2000

Date of mailing of the international search report

02/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/01916

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 47052 A (SOUTHWEST RES INST) 11 December 1997 (1997-12-11)  claims 1,2,4,5 page 3, line 14 -page 4, line 11 page 6, line 21 -page 8, line 12 examples 2,4	1,4-7, 11,13, 14,17, 18,28,29
X	DE 195 39 257 C (DAIMLER BENZ AEROSPACE AG) 31 October 1996 (1996-10-31) claim 4; figure 2	1,5
P,A	WO 99 34464 A (RENNEBECK KLAUS) 8 July 1999 (1999-07-08) claims 1,2,5-7,12,13 page 15, line 18 -page 16, line 2; figures 3,3A page 7, line 12 - line 23	16, 18-20,24
A	EP 0 442 742 A (NGK INSULATORS LTD) 21 August 1991 (1991-08-21) claims 3-5; figure 1	2,3
A	DE 195 26 609 A (SIEMENS AG) 23 January 1997 (1997-01-23)	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 00/01916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5458989 A	17-10-1995	US 5336570 A EP 0804814 A WO 9604690 A WO 9405051 A US 5509942 A	09-08-1994 05-11-1997 15-02-1996 03-03-1994 23-04-1996
WO 9816963 A	23-04-1998	US 6007932 A AU 4800497 A CN 1235703 A EP 0932914 A	28-12-1999 11-05-1998 17-11-1999 04-08-1999
WO 9747052 A	11-12-1997	AU 3376697 A US 6001500 A	05-01-1998 14-12-1999
DE 19539257 C	31-10-1996	NONE	
WO 9934464 A	08-07-1999	AU 2275899 A DE 19860056 A	19-07-1999 08-07-1999
EP 0442742 A	21-08-1991	JP 3238760 A JP 2528989 B JP 3241670 A CA 2036366 A,C DE 69109336 D DE 69109336 T US 5209989 A	24-10-1991 28-08-1996 28-10-1991 16-08-1991 08-06-1995 25-01-1996 11-05-1993
DE 19526609 A	23-01-1997	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01916

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/10 H01M8/12 H01M8/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M C25B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 5 458 989 A (DODGE CLEVELAND E) 17. Oktober 1995 (1995-10-17)</p> <p>Spalte 32, Zeile 51 - Spalte 34, Zeile 20; Abbildungen 33A-33F Spalte 34, Zeile 28 - Zeile 39 Spalte 35, Zeile 9 - Zeile 34 Spalte 36, Zeile 9 - Zeile 14 Spalte 20, Zeile 28 - Zeile 39 Spalte 25, Zeile 41 - Zeile 60; Abbildung 19</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	<p>1,4,5,7, 11,13, 14,17,18</p>



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01916

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 98 16963 A (GORE &amp; ASS) 23. April 1998 (1998-04-23)</p> <p>Ansprüche 1,21,23,25,29 Seite 8, Zeile 13 - Zeile 28; Abbildung 3 Seite 11, Zeile 29 -Seite 12, Zeile 2 Seite 6, Zeile 8 -Seite 7, Zeile 10</p>	<p>1,4-7, 11,13, 14,17,18</p>
X	<p>WO 97 47052 A (SOUTHWEST RES INST) 11. Dezember 1997 (1997-12-11)</p> <p>Ansprüche 1,2,4,5 Seite 3, Zeile 14 -Seite 4, Zeile 11 Seite 6, Zeile 21 -Seite 8, Zeile 12 Beispiele 2,4</p>	<p>1,4-7, 11,13, 14,17, 18,28,29</p>
X	<p>DE 195 39 257 C (DAIMLER BENZ AEROSPACE AG) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Anspruch 4; Abbildung 2</p>	<p>1,5</p>
P,A	<p>WO 99 34464 A (RENNEBECK KLAUS) 8. Juli 1999 (1999-07-08) Ansprüche 1,2,5-7,12,13 Seite 15, Zeile 18 -Seite 16, Zeile 2; Abbildungen 3,3A Seite 7, Zeile 12 - Zeile 23</p>	<p>16, 18-20,24</p>
A	<p>EP 0 442 742 A (NGK INSULATORS LTD) 21. August 1991 (1991-08-21) Ansprüche 3-5; Abbildung 1</p>	<p>2,3</p>
A	<p>DE 195 26 609 A (SIEMENS AG) 23. Januar 1997 (1997-01-23)</p>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01916

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5458989 A	17-10-1995	US 5336570 A EP 0804814 A WO 9604690 A WO 9405051 A US 5509942 A	09-08-1994 05-11-1997 15-02-1996 03-03-1994 23-04-1996
WO 9816963 A	23-04-1998	US 6007932 A AU 4800497 A CN 1235703 A EP 0932914 A	28-12-1999 11-05-1998 17-11-1999 04-08-1999
WO 9747052 A	11-12-1997	AU 3376697 A US 6001500 A	05-01-1998 14-12-1999
DE 19539257 C	31-10-1996	KEINE	
WO 9934464 A	08-07-1999	AU 2275899 A DE 19860056 A	19-07-1999 08-07-1999
EP 0442742 A	21-08-1991	JP 3238760 A JP 2528989 B JP 3241670 A CA 2036366 A,C DE 69109336 D DE 69109336 T US 5209989 A	24-10-1991 28-08-1996 28-10-1991 16-08-1991 08-06-1995 25-01-1996 11-05-1993
DE 19526609 A	23-01-1997	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**